

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-060382

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-060382 ]

出 願 人

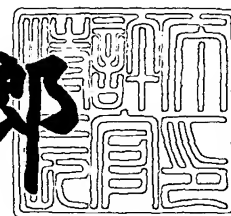
Applicant(s):

入江 正浩  
科学技術振興事業団

2003年 7月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052098

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06625

【提出日】 平成13年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 9/00

【発明の名称】 フォトクロミック材料

【請求項の数】 2

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県福岡市早良区室見4丁目24番地25-706号

    【氏名】 入江 正浩

【特許出願人】

    【識別番号】 591001514

    【氏名又は名称】 入江 正浩

【代理人】

    【識別番号】 100086911

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 004787

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

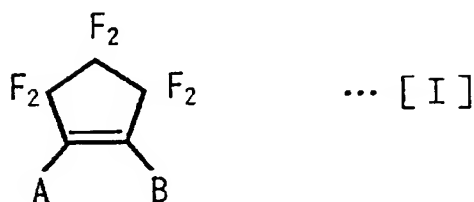
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトクロミック材料

【特許請求の範囲】

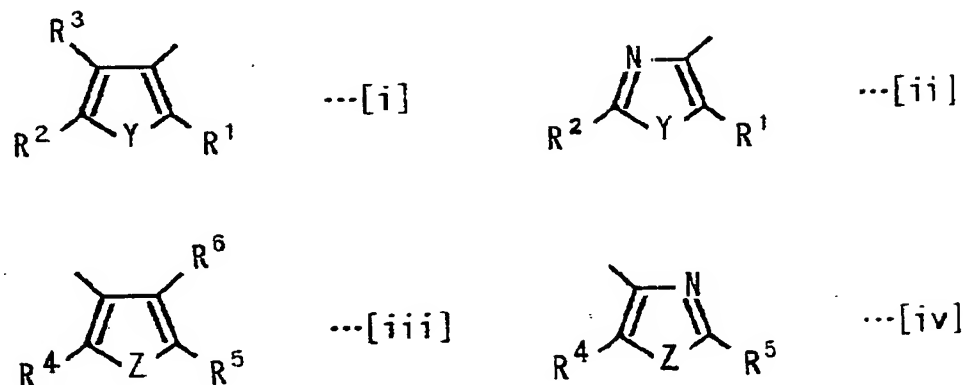
【請求項 1】 一般式 [I] で表されるジヘテロアリアルエテン系化合物よりなるフォトクロミック材料。

【化 1】



(一般式 [I] において、A は下記置換基 [i] 又は [ii] を表わし、B は下記置換基 [iii] 又は [iv] を表わす。)

【化 2】



(置換基 [i] 及び [ii] において、 $R^1$  はアルコキシ基を表わし、 $R^2$  は  $-Q$   $-Ar$  ( $Q$  は直接結合又は任意の 2 価の基を表し、 $Ar$  は置換されていてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。)) を表し、 $R^3$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フッ化アルキル基、シアノ基又は置換されていてもよいアリアル基を表し、 $Y$  は  $-O-$  又は  $-S-$  を表す。

置換基 [iii] 及び [iv] において、 $R^4$  はアルコキシ基を表わし、 $R^5$  は  $Q-Ar$  ( $Q$  は直接結合又は任意の 2 価の基を表し、 $Ar$  は置換されていてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。) を表し、 $R^6$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フッ化アルキル基、シアノ基又は置換されていてもよいアリール基を表し、 $Z$  は  $-O-$  又は  $-S-$  を表わす。)

【請求項 2】 開環量子収率が  $10^{-3}$  以下である請求項 1 に記載のフォトクロミック材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジヘテロアリールエテン系化合物よりなるフォトクロミック材料に係り、特に、開環量子収率が著しく小さく、環境光に対する記録又は表示の耐久性に優れたジヘテロアリールエテン系フォトクロミック材料に関する。

【0002】

本発明のフォトクロミック材料は、光メモリ媒体又は光表示材料としての応用が期待されるのみならず、新規光学素子への応用が可能である。

【0003】

【従来の技術】

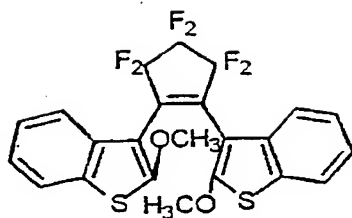
フォトクロミック材料とは、光の作用により状態の異なる 2 つの異性体を可逆的に生成する分子又は分子集合体を含む材料を言う。このフォトクロミック材料は、光照射により、色のみならず屈折率、誘電率、酸化／還元電位など様々な物性が可逆的に変化することから、光機能材料としての応用、特に光メモリ媒体或いは光表示材料への応用が期待されている。

【0004】

このようなフォトクロミック材料として、ジヘテロアリールエテン系化合物よりなるものは公知であり、特開平 3 - 2 6 1 7 8 2 号公報には、以下に示すような、閉環／開環反応に関与する 2 カ所の反応部位に共にメトキシ基を有するジヘテロアリールエテン系フォトクロミック材料が提案されている。

【0005】

## 【化 3】



【0 0 0 6】

ところで、フォトクロミック材料を光メモリ媒体或いは光表示材料へ応用する際の問題点は、記録或いは表示が、室内光などの環境光で消滅することである。通常、ジアリールエテン系化合物の開環体における開環反応時の量子収率（以下、「開環量子収率」と称す。）が  $10^{-2}$  程度であると、室内の蛍光灯で数時間後にはほぼ完全に消滅してしまう。従って、このような環境光による記録又は表示の消滅を防ぐには、開環量子収率が  $10^{-3}$  以下の化合物を設計、合成することが必要になる。

【0 0 0 7】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、開環量子収率が  $10^{-3}$  以下というように、開環量子収率が著しく小さいジヘテロアリールエテン系フォトクロミック材料は提供されておらず、例えば特開平 3 - 2 6 1 7 8 2 号公報に開示される。前述のジヘテロアリールエテン系化合物では十分な開環量子収率が得られない。

【0 0 0 8】

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、開環量子収率が極端に小さいジヘテロアリールエテン系フォトクロミック材料を提供することを目的とする。

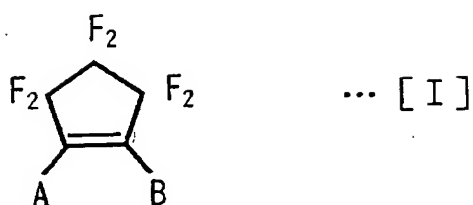
【0 0 0 9】

## 【課題を解決するための手段】

本発明のフォトクロミック材料は、一般式 [I] で表されるジヘテロアリールエテン系化合物よりなる。

【0 0 1 0】

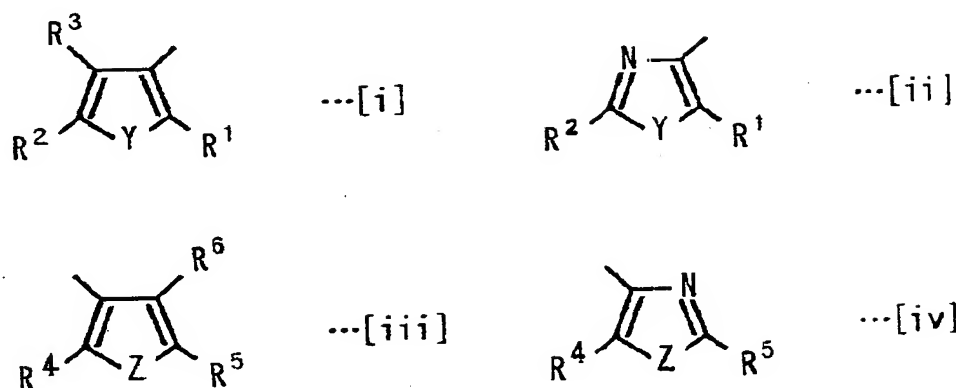
【化 4】



(一般式 [I] において、Aは下記置換基 [i] 又は [ii] を表わし、Bは下記置換基 [iii] 又は [iv] を表わす。)

【0011】

【化 5】



(置換基 [i] 及び [ii] において、 $R^1$  はアルコキシ基を表わし、 $R^2$  は  $-Q$   $-Ar$  ( $Q$  は直接結合又は任意の 2 価の基を表し、 $Ar$  は置換されていてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。)) を表し、 $R^3$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フッ化アルキル基、シアノ基又は置換されていてもよいアリール基を表し、 $Y$  は  $-O-$  又は  $-S-$  を表す。

【0012】

置換基 [iii] 及び [iv] において、 $R^4$  はアルコキシ基を表わし、 $R^5$  は  $-Q$   $-Ar$  ( $Q$  は直接結合又は任意の 2 価の基を表し、 $Ar$  は置換されていてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。)) を表し、 $R^6$  は水素原子、アル

キル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フッ化アルキル基、シアノ基又は置換されていてもよいアリール基を表し、Zは $-O-$ 又は $-S-$ を表わす。)

## 【0013】

即ち、本発明者らは、ジヘテロアリールエテン系フォトクロミック材料の開環量子収率をより一層低減するべく、ジヘテロアリールエテン系化合物の置換基の種類やその置換位置について鋭意検討を重ねた結果、ジヘテロアリールエテン系化合物のヘテロアリール基にアルコキシ基と、置換されていてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環、特にアリール基、とを併せて導入することが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0014】

このような本発明のフォトクロミック材料であれば、開環量子収率が $10^{-3}$ 以下を実現することが可能である。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

## 【0016】

本発明のフォトクロミック材料は、前記一般式〔I〕で表されるジヘテロアリールエテン系化合物よりなるものである。

## 【0017】

前記一般式〔I〕の置換基〔i〕～〔iv〕において、 $R^1$ 及び $R^4$ は各々独立に、例えばメトキシ基、エトキシ基などの炭素数1～3のアルコキシ基を表し、好ましくはメトキシ基又はエトキシ基であり、より好ましくはメトキシ基である。

## 【0018】

$R^2$ 及び $R^5$ は各々独立に $-Q-Ar$ （Qは直接結合又は任意の2価の基を表し、Arは置換されていてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。）を表す。ジアリールエテン構造の両ヘテロアリール環から置換基 $R^2$ 及び $R^5$ へと、共役が延びている構造であることが好ましいため、式（I）におけるQは、好ましくは直接結合、 $-(CH=CH)_n-$ （ポリエチレン基）（ $n=1\sim$

5)、或いは $-(C\equiv C)_n-$ (ポリアセチレン基) ( $n=1\sim 5$ )であり、Arは好ましくは5員環又は6員環単環からなる基であるか、5員環及び/又は6員環が2~3個、直接結合又は縮合してなる基が好ましく、これらはいずれも置換されていてよい。Arが置換基を有する場合、置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基などの、炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基などの、炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基などの、炭素数1~6の直鎖又は分岐のフッ化アルキル基などが挙げられる。

## 【0019】

なお、ジアリールエテン構造におけるヘテロアリール環(構造[i]~[iv]に示した-Y-又は-Z-を含む複素環)と $R^2$ や $R^5$ とが同一平面を形成している構造が好ましいため、Ar上の、式[I]で表されるジアリールエテン構造のオルト位には比較的嵩の低い基を有することが好ましい。

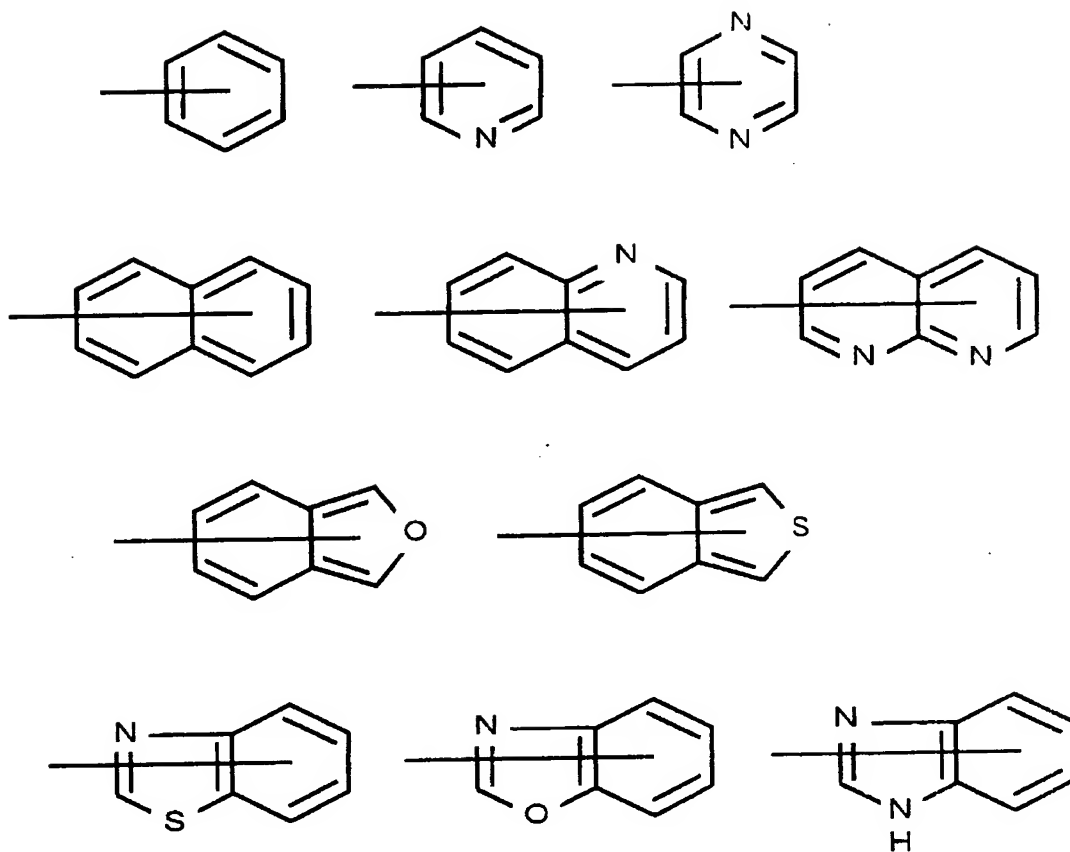
## 【0020】

Arの具体例としては、次のようなものが挙げられる。

## 【0021】

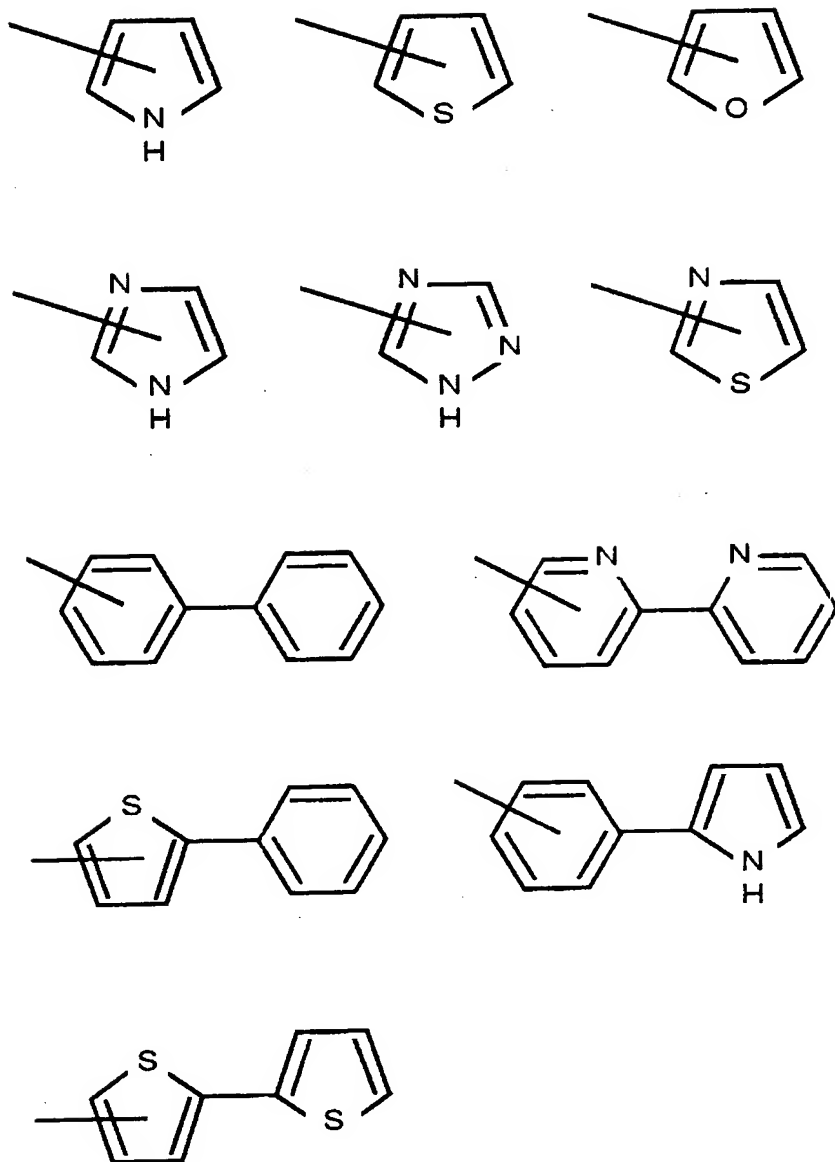


【化 6】



【0022】

【化 7】

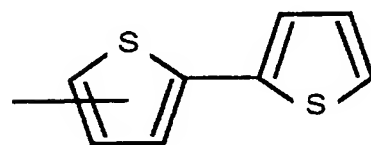
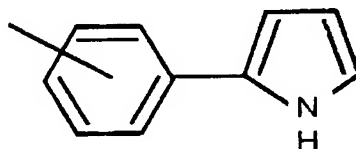
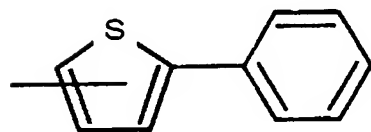
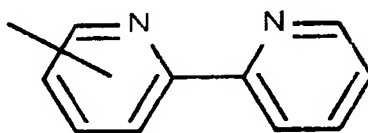
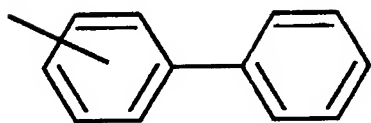
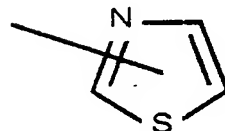
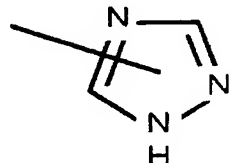
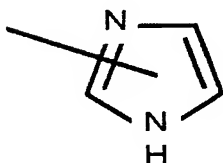
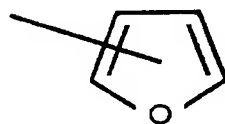
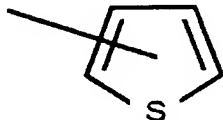
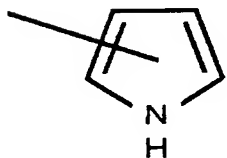
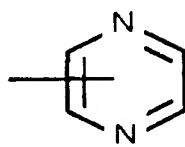
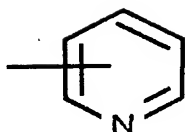
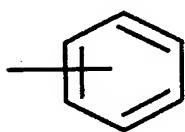
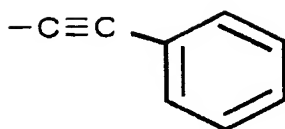
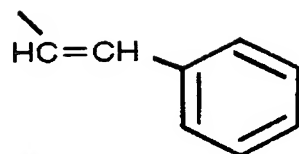


【0023】

$R^2$ ,  $R^5$  の好ましい具体例としては次のようなものが挙げられる。

【0024】

【化 8】



【0025】

本発明では、 $R^1$  及び  $R^4$  のアルコキシ基と共に、 $R^2$  及び  $R^5$  に上記 Ar 基を導入することにより、開環量子収率を飛躍的に低減することができる。

## 【0026】

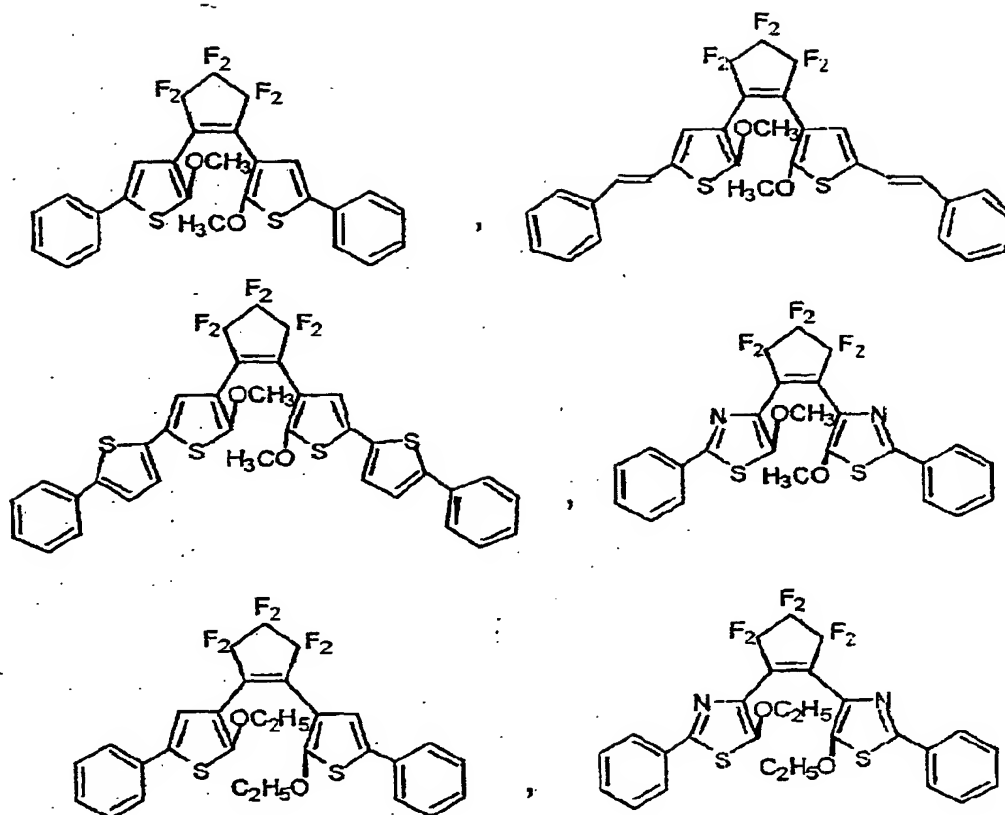
$R^3$  及び  $R^6$  は各々独立に、例えば水素原子；メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基などの、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基などの、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基などの、炭素数 1～6 の直鎖又は分岐のフッ化アルキル基；シアノ基；フェニル基、トシル基などの、置換されていてもよいアリール基を表す。 $R^3$  及び  $R^6$  としては、比較的嵩の低い基が好ましく、特に直鎖のアルキル基が好ましい。

## 【0027】

このような本発明のジヘテロアリールエテン系化合物としては、例えば次のようなものが例示される。

## 【0028】

【化 9】



【0029】

いずれの化合物においても、紫外線照射により閉環反応を生起して効率よく発色し、その色は室内に置いておいても数時間で消失することではなく、長時間安定に維持することができる。

【0030】

【実施例】

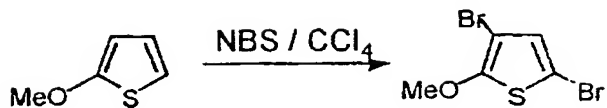
以下に合成例及び実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0031】

合成例 1 : 1,2-ビス [2-メトキシ-5-フェニル-3-チエニル] ペルフルオロシクロペンテンの合成

(1-1) 3,5-ジブロモ-2-メトキシチオフェンの合成

## 【化 10】



## 【0032】

四塩化炭素40 mlに2-メトキシチオフエン16 g (145 mmol) を加え、氷水浴下で攪拌しながらN-ブロモスクシンイミド51 g (290 mmol) と四塩化炭素250 mlを徐々に加えた。水浴を外して終夜攪拌した後、氷水浴で冷却し、吸引濾過により固形物を濾過した。ろ液をクロロホルムで抽出した後、炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で順次洗浄し、その後硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除き、濃縮した。シリカゲルカラムを用いてヘキサンで展開分離し、無色の液体を得た ( $R_f = 0.65$ )。この液体を減圧蒸留 (b.p = 90 °C、8 mmHg) で精製して目的とする3,5-ジブromo-2-メトキシチオフエンを得た。収量は24.6 g、収率は62.3 %であった。

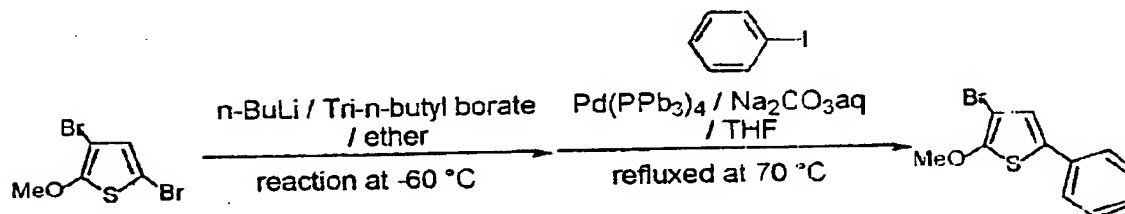
$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) :  $\delta$  3.93 (s, 3H), 6.75 (s, 1H),

MSm/z = 270, 272, 274 ( $\text{M}^+$ )

## 【0033】

(1-2) 3-ブromo-2-メトキシ-5-フェニルチオフエンの合成

## 【化 11】



## 【0034】

3,5-ジブromo-2-メトキシチオフエン24 g (90 mmol) にアルゴン雰囲気下で無水THF250 mlを加え、ドライアイス-メタノールで-60 °C以下とした。その後、15

% n-ブチルリチウムヘキサン溶液56 ml (95 mmol)をゆっくり滴下した。1時間攪拌後、-60 °C以下でホウ酸トリn-ブチル32 ml (12 mmol)をゆっくり滴下して2時間攪拌した。室温に戻し、20 wt %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  90 ml、ヨードベンゼン6.4 g (90 mmol)、 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  4.4 g (0.36 mmol)を加え、70 °Cで5時間還流した。エーテルで抽出して、塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除き濃縮した。シリカゲルカラムを用いてヘキサンで展開分離し、無色固体の3-ブロモ-2-メトキシ-5-フェニルチオフェンを得た ( $R_f = 0.35$ )。収量は4.90 g、収率は59.1 %であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) :  $\delta$  4.00 (s, 3H), 6.98 (s, 1H), 7.2-7.5 (m, 5H),

MSm/z = 268, 270 ( $\text{M}^+$ )

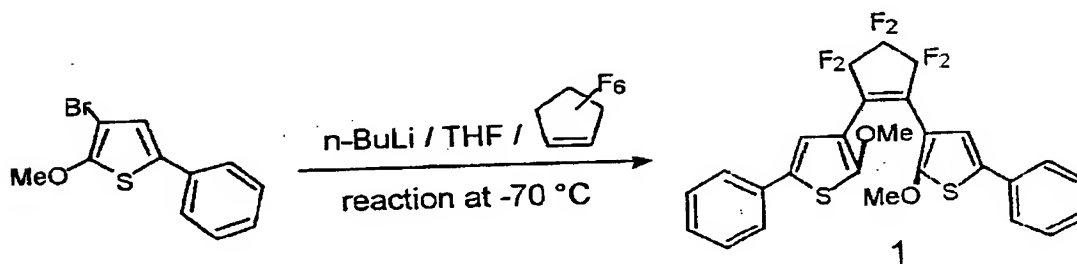
Anal. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrOS}$  : C=49.09, H=3.37

Found : C=49.20, H=3.38

#### 【0035】

(1-3) 1,2-ビス [2-メトキシ-5-フェニル-3-チエニル] ペルフルオロシクロペンテン (化合物1) の合成

#### 【化12】



#### 【0036】

3-ブロモ-2-メトキシ-5-フェニルチオフェン14 g (52 mmol)にアルゴン雰囲気下で無水THF 140 mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-60 °C以下に冷却した。これに15 %n-ブチルリチウムヘキサン溶液36 ml (57 mmol)をゆっくり滴下し、1時間攪拌した。次に、無水THF 10 mlにペルフルオロシクロペンテン3.5 m

1 (26 mmol)を加え、 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下で徐々に滴下し2時間攪拌した。メタノールを加えクエンチした後、1 N塩酸で洗浄し、エーテルで抽出した。有機層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、濾過して硫酸マグネシウムを取り除き、濃縮した。シリカゲルカラムを用いてヘキサン：クロロホルム=9：1で展開分離し、化合物1を単離した( $R_f = 0.56$ )。収量は7.23 g、収率は50.3 %であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) :  $\delta$  3.71 (s, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.2-7.5 (m, 5H),

MSm/z = 522 ( $\text{M}^+$ )

Anal. Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$  : C=58.69, H=3.28

Found : C=58.87, H=3.29

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) :  $\delta$  4.08 (s, 5H), 7.18 (s, 1H), 7.2-7.5 (m, 5H),

MSm/z = 382 ( $\text{M}^+$ )

【0037】

#### 実施例 1

合成例 1 において合成した化合物 1 をヘキサンに溶解し、313 nm 光を照射した所、溶液は青く着色し、吸収極大は625 nmに認められた ( $\epsilon = 1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )。この青色は、可視光を照射しても顕著な消色は認められなかった。着色体 (閉環体) の生成量子収率は、0.44と求められた。

【0038】

(閉環反応量子収率測定手順)

① 化合物 1 と比較試料とした 1, 2-ビス (2-メチル-5-フェニル-3-チエニル) ペルフルオロシクロペンテン (化合物 2) の開環体のヘキサン溶液をつくり、照射波長 309 nm (化合物 1 の開環体の吸収極大波長) での吸光度を 0.2 ~ 0.3 の間で両者同じにそろえた。

② 吸収セルでの溶液の量を等しくした。

③ 測定では閉環体の可視域での吸収極大波長 (化合物 1 625 nm, 化合物 2 575 nm) での吸光度変化を検出した。キセノンランプで化合物 1, 2



、リファレンスともに 3 0 9 n m を照射して検出波長の吸光度が 0 ~ 0 . 0 2 程度の範囲内で 1 0 点測定した。

④ 時間に対する吸光度の変化をプロットし、その傾きの比較から（化合物 2 の量子収率 = 0 . 5 9 ）化合物 1 の開環反応量子収率 0 . 4 4 を得た。

#### 【 0 0 3 9 】

どの程度消色されにくいかの定量的測定を以下のように行った。光退色はほとんど認められなかった。

（消色反応量子収率測定の手順）

① 化合物 1 のヘキサン溶液をつくり、紫外光（波長 4 9 2 n m ）照射して可視域の吸収極大波長 6 2 5 n m の吸光度を 0 . 5 程度にした。キセノンランプで 6 2 5 n m を照射して吸光度がおおよそ 0 . 0 1 程度変化する時間ごとに測定を行った。

② 比較試料としてはフルギドを用い、そのトルエン溶液を化合物 1 と同じようにして 4 9 2 n m の光を照射して 4 9 2 n m での吸光度がおおよそ 0 . 5 から 0 . 2 へ変化する範囲で数点測定した。

③ 光量計を用いて 6 2 5 n m と 4 9 2 n m での光量を測定した。

④ 時間に対して  $\log (10^A - 1)$ （A は吸光度）をプロットしてその傾きと③での光量の値による補正を行うことで相対量子収率を求めた。その結果、消色反応（開環反応）の収率は  $< 2 \times 10^{-5}$  と認められた。室内光に 3 ヶ月間曝していても退色（開環反応）は認められなかった。

#### 【 0 0 4 0 】

##### 【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、開環量子収率が著しく小さく、環境光による退色の問題が殆どなく、記録又は表示された情報の長期安定性に優れたフォトクロミック材料が提供される。

従って、本発明のフォトクロミック材料は、光メモリ媒体或いは光表示材料としての応用が期待されるのみならず、新規光学素子への応用が可能である。

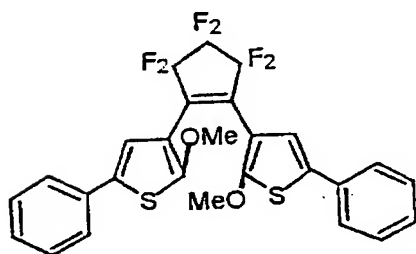
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 開環量子収率が  $10^{-3}$  以下で環境光による退色の問題のないジヘテロアリールエテン系フォトクロミック材料を提供する。

【解決手段】 ジヘテロアリールエテン系化合物よりなるフォトクロミック材料。このジヘテロアリールエテン系化合物は、ヘテロアリール基にアルコキシ基とアリール基を有する。

【化 1 3】



【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2001- 60382  
【承継人】  
    【持分】 001/002  
    【識別番号】 396020800  
    【氏名又は名称】 科学技術振興事業団  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100086911  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 重野 剛  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 004787  
    【納付金額】 4,200円  
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-060382
受付番号	50200320023
書類名	出願人名義変更届
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成14年 4月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月 7日
【承継人】	
【識別番号】	396020800
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100086911
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿2丁目5番10号 日伸ビル9階 重野国際特許事務所
【氏名又は名称】	重野 剛

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591001514]

1. 変更年月日 1998年 4月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 福岡県福岡市早良区室見4丁目24番 25-706号

氏 名 入江 正浩

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団